

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AÏLI MOHAND OULHADJ BOUIRA

FACULTÉ DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUÉES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

PROJET DE FIN D'ÉTUDE MASTER

SPECIALITÉ : Physique des matériaux

Présenté par :

Kahina LADJI

Titre :

**Effet d'ajout d'un atome de phosphore sur les propriétés
magnétiques et géométrique des petits agrégats de
nickel-phosphore (Ni_nP) pour $n=1,\dots,7$**

devant le jury composé de :

MADI	Djamel	MCA	Univ-BOUIRA	Président
BENAMARA	Salem	MCB	Univ-BOUIRA	Rapporteur
ZITOUNE	Hachemi	MAA	Univ-BOUIRA	Rapporteur
BOUHADJAR	Lazhar	MCB	Univ-BOUIRA	Examineur 1
BOUDAUD	CHAHRAZED	MAA	Univ-BOUIRA	Examinatrice 2

Soutenue le : ../11/2019

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du département de physique de l'université de Bouira.

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage pour terminer ce travail

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères, au département de physique pour m'avoir accueillie au sein de leur bureau, et permis de réaliser mon mémoire de fin d'étude dans les meilleurs conditions.

je remercie vivement mon encadreur Dr S. BENAMARA pour tout ce qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Je remercie également Monsieur H. ZITOUNE , qui m'a fait l'honneur d'être co-encadreur, et pour sa précieuse contribution.

Mes sincères remerciements vont également au Dr. Dj. MADI, pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Comme je tiens à remercier Dr. L. BOUHADJAR, et Mme K. BOUGUERRA, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	iii
Introduction	1
1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	3
1.1 Problème à N corps et équation de Schrödinger	3
1.1.1 Approximations de Born-oppenheimer	4
1.1.2 Approximation de Hartree	5
1.1.3 Approximation de Hartree-Fock	5
1.1.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α)	6
1.2 Théorie de la fonctionnelle de La densité	7
1.2.1 Approche de Thomas et Fermi	7
1.2.2 Le premier théorème de Hohenberg et Kohn(1964)	8
1.2.3 Les équations de Kohn et Sham	9
1.3 La fonctionnelle universelle et les approximations de la DFT	11
1.3.1 L'approximation de la Densité Locale (LDA)	11
1.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :	12
2 Mise en oeuvre de la DFT dans les calculs numériques	13
2.1 Pseudopotentiels	13
2.1.1 Les pseudopotentiels à norme conservée	15
2.1.2 Les pseudopotentiels ultra-doux	16
2.1.3 Correction non linéaire de cœur (NLCC)	16
2.1.4 La séparation de Kleinman-Bylander	18

2.2	Dynamique moléculaire	18
2.2.1	Algorithme de la dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	19
2.3	Les bases de projection	20
2.3.1	La base d'onde plane	21
2.3.2	Les bases d'orbitales atomiques (LCAO)	21
2.4	Code de calcul SIESTA	23
2.4.1	Approximation des pseudoorbitales atomiques(PAO's)	24
3	Les propriétés géométriques et magnétiques des agrégats Ni_nP	27
3.1	Introduction	27
3.2	Pseudopotentiels et bases de projection	28
3.2.1	Pseudopotentiel	28
3.2.2	Base de projection du phosphore	30
3.3	Les agrégats binaires de Ni _n P	32
3.3.1	Agrégat binaire de Ni ₁ P	32
3.3.2	Agrégat binaire de Ni ₂ P	32
3.3.3	Agrégat binaire de Ni ₃ P	33
3.3.4	Agrégat binaire de Ni ₄ P	33
3.3.5	Agrégat binaire de Ni ₅ P	34
3.3.6	Agrégat binaire de Ni ₆ P	35
3.3.7	Agrégat binaire de Ni ₇ P	36
3.4	Résultats et discussion	36
	Conclusions et perspectives	39

Liste des figures

2.1	<i>Fonction d'onde réelles (AE) et pseudofonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4s du chrome.</i>	14
2.2	<i>Détermination de l'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire ab initio</i>	20
2.3	<i>Comparaison de l'évolution du temps de calcul T_{cpu} en fonction du nombre d'électrons N, entre les méthodes d'ordre N et les méthodes d'ordre N^3 [9].</i>	24
3.1	<i>Fonctions d'ondes réelles (AE) et pseudofonctions d'ondes des orbitales de valence du Phosphore (3s,3p,3d), obtenues avec des rayons de coupures (r_c) de 1.60, 1.90, et 2.20 u.a..</i>	29
3.2	<i>Énergie de cohésion (E_c) du dimer de phosphore (P_2) en fonction de la taille de la base de projection en Ry, pour une énergie d'excitation de 0.0007 Ry.</i>	30
3.3	<i>Structure géométrique et magnétique du dimer de phosphore P_2. Les moments magnétiques des deux atomes de Phosphore sont nuls.</i>	31
3.4	<i>Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_1P.</i>	32
3.5	<i>Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_2P.</i>	32
3.6	<i>Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_3P.</i>	33
3.7	<i>Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_4P.</i>	34
3.8	<i>Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_5P.</i>	35
3.9	<i>Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_6P.</i>	35
3.10	<i>Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_7P.</i>	36
3.11	<i>Energies de cohésion des agrégats de Ni_n [76] et Ni_nP, en fonction de leurs taille (n).</i>	37

3.12 *Moment magnétique total des agrégats de Ni_n [76] et Ni_nP , en fonction de leurs taille (n).* 38

Introduction

Le développement de l'outil informatique et l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offrent la possibilité non seulement d'étudier les propriétés physiques et chimiques de systèmes complexes, mais aussi d'élaborer de nouveaux matériaux et/ou d'améliorer les propriétés des matériaux existants. L'impact positif de cette avancée ne se limite pas qu'à la curiosité scientifique mais bien au delà. Ce développement a révolutionné l'industrie et a donné naissance à l'industrie des nano technologies.

La nanotechnologie qui est la recherche, le développement et la commercialisation de matériaux et de dispositifs à l'échelle du milliardième de mètre, constitue un enjeu majeur pour l'industrie du futur et ouvre de nouveaux horizons dans pratiquement tous les secteurs de l'économie, allant des sciences des matériaux à la biomédecine, en passant par les technologies de l'information et des communications. Et, on assiste depuis plusieurs années à une forte augmentation des financements et des investissements dans ce domaine.

Les propriétés structurales et magnétiques des matériaux de transition sont remarquables, ils font l'objet d'un intérêt particulier et sans cesse croissant. De nombreuses études aussi bien théoriques qu'expérimentales leur sont consacrées. Le Nickel est l'un de ces éléments. En volume, ce matériau est caractérisé par une structure cristallographique cubique à faces centrées (cfc) dans un état ferromagnétique.

De nombreuses études expérimentales ont montré que les agrégats libres de Nickel sont caractérisés par des propriétés remarquables [1]. Leur énergie de cohésion augmente avec la taille en nombre d'atomes et présente des points irréguliers, comme c'est le cas pour huit atomes [2]. Cependant que leur moment magnétique fluctue en fonction de la taille en nombre d'atomes.

Dans ce mémoire, nous nous intéressons à l'étude des propriétés géométriques et magnétiques des petits agrégats de Nickel-Phosphore Ni_nP , et dont la taille en nombre

d'atomes n varie de 2 à 8 atomes. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code de calcul SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). C'est un code ab initio qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux outils théoriques sur lesquels sont basées les méthodes théoriques de calculs des structures électroniques en général, et à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en particulier.

Le second chapitre est consacré à la méthode des pseudo potentiels et aux bases de projection. Notre intérêt c'est porté sur les pseudopotentiels à norme conservée et aux différentes étapes à suivre pour les générer.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation du code de calcul SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), et aux calculs des structures géométriques et magnétiques des agrégats binaires Nickel-Phosphore Ni_nP .

Nous terminons notre mémoire par la conclusion et perspectives.

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Ce chapitre est consacré aux outils théoriques qui ont permis de surmonter la complexité de l'équation de Schrödinger d'un système à plusieurs électrons (problème à N corps).

1.1 Problème à N corps et équation de Schrödinger

L'accès aux propriétés d'un système à N_n noyaux et N_e électrons passe par résolution de l'équation de Schrödinger dont l'hamiltonien contient les termes cinétiques nucléaires et électroniques ainsi que les différents termes des interactions coulombiennes entre les différentes particules qui constituent le système. L'équation de Schrödinger indépendante de temps [3] s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 & - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}.
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Les deux premiers termes de l'équation (1.1), représentent respectivement les énergies cinétiques des électrons et des noyaux. Les trois derniers termes représentent respectivement les interactions électron-électron, électron-noyau et l'interaction noyau-noyau.

Dans l'expression de l'Hamiltonien du système, les mouvements des électrons et des

noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent être traitées séparément. Le problème est celui d'un système à $N_e + N_n$ corps en interaction dont la résolution analytique et rigoureuse de l'équation de Schrödinger correspondante est impossible, d'où le recours à quelques approximations fondamentales.

1.1.1 Approximations de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer connue sous le nom de l'approximation adiabatique permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. Elle part du fait que les électrons sont plus légers que les noyaux (la masse d'un nucléon est 1830 fois plus grande que la masse d'un électron). Donc, les électrons sont plus rapides que les noyaux et suivent quasi-instantanément ces derniers. Les états électroniques ne sont pas perturbés par le mouvement des noyaux. À partir de cette considération, le mouvement des électrons peut être séparé de celui des noyaux. Le hamiltonien du système électrons plus noyaux s'écrit comme la somme de deux hamiltoniens (hamiltonien électronique et hamiltonien nucléaire), et la fonction d'onde totale du système s'écrit comme le produit des deux fonctions d'ondes [4].

L'équation de Schrödinger du système se sépare en deux équations :

Equation de Schrödinger nucléaire :

$$H_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = E_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n). \quad (1.2)$$

Equation de Schrödinger électronique :

$$H_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}). \quad (1.3)$$

Avec

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = \psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}). \quad (1.4)$$

où $\Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})$ la fonction d'onde électronique correspondante à une configuration des noyaux figés dans la position $R \equiv (R_1, R_2, \dots, R_{N_n})$.

Et

$$H = H_e + H_N. \quad (1.5)$$

où H_e et H_N désignent respectivement les Hamiltoniens électronique et nucléaire. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

1.1.2 Approximation de Hartree

En 1927, Hartree [5] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'ondes et les énergies d'un système d'électrons. L'idée de base consiste à remplacer le système d'électrons en interaction par un système d'électrons indépendants dans un champs fictif. Un système dans lequel les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, et où chaque électron évolue dans le champ moyen généré par les autres électrons. Dans l'approximation de Hartree, l'hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right). \quad (1.6)$$

Et la fonction d'onde du système à N_e électrons s'écrit comme le produit direct des fonctions monoélectronique $\phi_i(\vec{r}_i)$:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.7)$$

Cette approximation permet de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N_e électrons. Mais la fonction d'onde totale obtenue, n'est cependant pas complète, car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [6]. Celui-ci a montré que pour les fermions, une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

1.1.3 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [7] a montré, que les équations de Hartree négligent un terme très important. C'est le terme d'échange dû à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mettre par construction sous forme d'un déterminant de Slater [8] des fonctions d'ondes monoélectroniques $\phi_i(\vec{r}, \vec{\sigma})$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.8)$$

où \vec{r} et $\vec{\sigma}_1$, sont les variables d'espace et de spin.

Ecrite sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymé-

trique par rapport à une permutation impaire de deux électrons, en accord avec le principe d'exclusion de Pauli.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.9)$$

où $V_x(\vec{r})$ est le potentiel non local d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur $\phi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}). \quad (1.10)$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées et ne peut être résolu que de manière auto-cohérente. Cette méthode consiste à injecter un jeu de spin-orbitales d'essai $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N_e}$ dans les équations de Hartree-Fock. Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons la même opération jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus à une précision près [9].

Le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution des équations de Hartree-Fock compliquée.

1.1.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α)

Le résolution des équations de Hartree-Fock (HF) se heurte au caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock. Et pour franchir cet obstacle, Slater [8] proposa d'écrire le potentiel d'échange V_x pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(\vec{r})$, sous la forme locale suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left[\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right]^{1/3}. \quad (1.11)$$

où α est un paramètre sans dimension.

La forme simple et locale de ce potentiel permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels avec des temps de calculs raisonnables. D'un point de vue qualitatif, ce choix intuitif conduit à des résultats qui sont acceptables. Mais d'un point de vue quantitatif, les résultats ne sont pas toujours correctes.

Cette méthode est aussi connue sous le nom de méthode X_α est insuffisante et incomplète car elle ignore les corrélations électroniques. En réalité les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus complexe. Selon Wigner [10], les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie supplémentaire en plus du terme d'échange introduit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation E_{cor} (énergie négative).

L'énergie d'échange et corrélation est la somme du terme d'échange E_x introduit par Fock et de l'énergie de corrélation E_{cor} . Cette énergie notée E_{xc} est la différence entre l'énergie totale exacte E_{ex} et l'énergie totale de Hartree E_H [9] :

$$E_{xc} = E_x + E_{cor}. \quad (1.12)$$

$$E_{ex} = E_H + E_{xc}. \quad (1.13)$$

1.2 Théorie de la fonctionnelle de La densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est une méthode de premier principe (*initio*) et constitue un outil très puissant pour l'étude des propriétés physiques et/ou chimiques des systèmes complexes. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [11] et Fermi [12] vers la fin des années vingt (1927), mais ce n'est qu'au milieu des années soixante que fut formulée la théorie de la fonctionnelle de la densité par Hohenberg [13] d'une part et Kohn et Sham [14] d'autre part. L'énergie d'un système polyélectroniques à l'état fondamental est alors exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique.

1.2.1 Approche de Thomas et Fermi

Le problème du fondement et de la généralisation de l'approximation de Thomas-Fermi a été souvent abordé depuis les travaux anciens de Dirac [15] et de Brillouin [16]. Dans l'approche de Thomas et Fermi, un système dont la densité électronique n'est pas uniforme et varie lentement dans l'espace, est subdivisé en petites boites de volume élémentaire d^3r . Dans chaque boite, les électrons ont un comportement identique à celui d'un gaz homogène de densité constante $\rho(\vec{r})$ et sans interaction dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ donné par l'équation suivante :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.14)$$

La théorie de Thomas et Fermi, est une théorie de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées en fonction de la densité électronique.

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{5}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int dr \rho^{\frac{5}{3}}(r) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.15)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, de densité $\rho(r)$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique $\rho(r)$ dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} . Le dernier terme est associé à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

Cette théorie (TF) ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation. Mais elle a le mérite d'avoir apporté une idée originale qui donnera en 1964, naissance à une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.2.2 Le premier théorème de Hohenberg et Kohn(1964)

Thomas et Fermi ont eu l'idée d'introduire la densité électronique dans l'expression de l'énergie d'un système à plusieurs électrons. En 1964, Hohenberg [13] et Kohn [14] ont formulé deux théorèmes, et ont ainsi donné la première véritable formulation de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La théorie de la fonctionnelle de la densité est fondée sur deux théorèmes mathématiques rigoureux [13, 14], le premier dit d'existence et le second dit variationnel.

1.2.2.1 Théorème d'existence

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point $\rho(\vec{r})$.

Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique totale et le potentiel externe d'un système physique donnée; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près. L'état fondamental d'un système à plusieurs électrons, est décrit par une seule densité électronique $\rho_0(\vec{r})$. L'unicité de la densité électronique implique l'unicité de l'énergie totale E. Autrement dit, deux potentiels extérieurs différents ne peuvent conduire à la même densité pour l'état fondamentale.

L'énergie totale qui caractérise l'état fondamental d'un système polyélectroniques en interaction est une fonctionnelle la densité électronique :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)\rho(\vec{r})d^3r. \quad (1.16)$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.17)$$

où $F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle donnée par la somme de l'énergie cinétique $T_s[\rho(\vec{r})]$ du système d'électrons en interaction et du terme d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

Avec

$$V_{ext}(r) = V'_{ext}(r) + C \quad (1.18)$$

Donc la connaissance du potentiel extérieur détermine l'hamiltonien du système. De ce fait, il détermine la densité électronique de l'état fondamental.

1.2.2.2 Théorème variationnel

La fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ du système polyélectronique est minimale quand la densité électronique $\rho(\vec{r})$ coïncide avec celle de l'état fondamental.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn, est le résultat de l'application du principe variationnel à l'énergie totale du système avec la densité électronique comme variable variationnelle

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu. \quad (1.19)$$

où μ est une constante qui impose la conservation du nombre de particules.

Hohenberg et Kohn ont ainsi montré que la densité électronique qui caractérise l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale $E[\rho]$. Cette densité doit satisfaire à la condition de normalisation suivante :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e. \quad (1.20)$$

L'application du principe variationnel permet d'obtenir l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho}. \quad (1.21)$$

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas l'expression de la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$. Ce qui ne permet pas de résoudre l'équation fondamentale de la DFT (1.21).

1.2.3 Les équations de Kohn et Sham

Pour déterminer la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, en 1965 Kohn et Sham [14] ont remplacé le terme d'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système réel d'électrons en interaction par le terme

d'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$ d'un système fictif d'électrons sans interaction de densité $\rho(\vec{r})$. Ils ont proposé d'écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.22)$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée fonctionnelle d'échange et corrélation. Elle tient compte des effets d'échange et de corrélation, comme elle tient compte de l'erreur due au remplacement de $T[\rho(\vec{r})]$ par $T_0[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.23)$$

on a :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho}. \quad (1.24)$$

on posera :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho}. \quad (1.25)$$

Le Système polyélectronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , est remplacé par un système fictif sans interaction dans un champs effectif V_{eff} et l'équation (1.28) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}). \quad (1.26)$$

La fonction d'onde électronique du système, peut s'écrire comme le produit anti-symétrique des fonctions d'ondes monoélectroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto cohérent de Kohn et Sham suivant :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (1.27)$$

avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.28)$$

Les équations de Kohn et Sham généralisées aux systèmes magnétiques non relativistes de spin polarisés (*up*, *down*), s'écrivent sous la forme suivante :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow}\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}). \quad (1.29)$$

$$\rho(\vec{r}) = \varrho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}). \quad (1.30)$$

où $\varrho^{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho^{\downarrow}(\vec{r})$, représentent respectivement les densités des électrons de spin *up* et de spin *down*.

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à N_e électrons en interaction, si la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$ ou la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ sont connues. Il faut proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\varrho(\vec{r})]$ [9].

1.3 La fonctionnelle universelle et les approximations de la DFT

Dans les équations de Kohn et Sham le potentiel d'échange-corrélation reste indéterminé. D'où le recours aux différentes approximations.

1.3.1 L'approximation de la Densité Locale (LDA)

Kohn et Sham ont assimilé le système polyélectronique à un gaz d'électrons homogène. L'approximation de la densité locale (LDA) s'inscrit dans cette logique, et elle consiste à diviser l'espace en volumes élémentaires dr^3 , dans lesquels la densité est considérée comme constante. L'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ est donnée comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho) dr \quad (1.31)$$

Il existe différentes expressions du potentiel d'échange et corrélation d'un gaz d'électrons homogène, qui peuvent être utilisées en LDA et LSDA. Les plus fréquentes sont les paramétrisations de Hedin et Lundqvist [17], Von Barth et Hedin [18], Janak [19], Ceperly et Alder [20] ainsi que les paramétrisations de Perdew et Zunger [21], Vosko, Wilk et Nusair [22].

La LDA (LSDA) est une approximation *ab initio*, très pratique dans les calculs numériques comparée à la méthode Hartree Fock. Elle donne des résultats exacts pour des systèmes dont la densité varie lentement [9].

Mais cette approximation sur-estime les énergies de liaison des molécules, donc raccourcit les distances de liaison. Comme elle sous-estime les barrières de potentiel (*gaps*) dans les semiconducteurs et les isolants. Elle prédit une structure cfc plus stable pour le fer alors que c'est la structure bcc qui est la plus stable à température ambiante [23, 24].

L'approximation de la densité locale (LDA) suppose que la densité $\rho(r)$ n'affiche pas une variation rapide, mais varie lentement.

1.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Cette approximation est censée améliorer l'approximation de la densité locale (LDA), du moment qu'elle tient compte des variations locales de la densité électronique. En effet, la densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais elle peut varier rapidement dans l'espace. La manière la plus logique d'améliorer la LDA, est d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

$$E_{xc}^{GGA}[\varrho(\vec{r})] = \int \varrho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\varrho(\vec{r})] d(\vec{r}) + \int B_{xc}(\varrho(\vec{r})) \chi^2 d(\vec{r}). \quad (1.32)$$

où $\chi = |\nabla \rho(\vec{r})| / \rho^{4/3}(\vec{r})$ est une variable sans dimension appelée gradient de la densité réduit.

Ou bien sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int f(\rho, \nabla \rho) dr \quad (1.33)$$

avec $f(\rho, \nabla \rho)$ est la fonction d'échange et de corrélation

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et s'avère plus efficace dans de nombreux cas, en effet la GGA donne de meilleurs résultats pour les énergies d'activations des réactions chimiques [25, 26, 27]. Elle est de plus, mieux appropriée que la LDA pour décrire les énergies de liaisons des molécules [28, 38] et des solides [30, 31, 32].

De nombreuses paramétrisations ont été proposé tant pour l'échange que pour la corrélation tel que : Langret et Perdew [33], Langret et Mehl [34], Huand et Langretl [35], Perdew [36], Perdew et Wang [37], Becke [38], Perdew, Wang et Becke [39] et Perdew, Burk et Ernzerhof [40]. Cette dernière est connue sous le nom de la PBE.

Avec l'approximation de la GGA-PBE, On obtient des résultats de calculs correctes pour les matériaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques [41, 42, 43]. Il existe une version améliorée de la PBE, c'est la PBEJs-JrLO [43, 44, 45]. C'est cette paramétrisation que nous allons utiliser pour nos calculs.

Mise en oeuvre de la DFT dans les calculs numériques

2.1 Pseudopotentiels

L'utilisation des pseudopotentiels dans les codes de calculs, permet de réduire considérablement les temps de calculs et d'éviter qu'ils n'augmentent trop vite au fur et à mesure que la taille du système augmente. Ils ont été introduit en physique du solide dans les années quarante par Herring [46].

Les propriétés physico-chimiques des matériaux sont déterminées par le comportement des électrons de la couche externe (électrons de valence). Contrairement aux électrons des couches internes, les électrons de valence sont très peu localisés dans le cristal, et ce sont eux qui forment les liaisons chimiques.

Les électrons des couches internes proches du noyau restent peu influencés par l'environnement extérieur. Dans l'objectif de réduire la complexité du système électronique, on peut ne pas traiter avec précision les électrons de cœur et se placer dans l'approximation des cœurs gelés [47, 48, 49], en assimilant l'ensemble des électrons de cœur plus le noyau à un ion positif fixe appelé cœur.

Ainsi, l'atome réel est remplacé par un pseudo-atome. Ce dernier est constitué d'un cœur formé par le noyau et les électrons des couches internes plus les électrons de valence. Cette approximation, permet de réduire la taille du système en nombre d'électrons.

L'interaction entre les électrons de valences et le cœur, est décrite par un potentiel effectif, appelé pseudopotentiel. Il est moins attractif et plus doux que le potentiel réel du noyau.

Les fonctions d'ondes réelles associées aux électrons de valence oscillent très rapidement dans la région de cœur et possèdent beaucoup de noeuds. L'orthogonalisation et la description de fonctions nécessitent un grand nombre de fonctions de base. Ce qui rend les calculs trop lents [9].

Pour contourner ce problème, les fonctions d'ondes réelles AE (*All Electrons*) sont remplacées par des pseudofonctions (PS), qui au delà d'un certain rayon r_c dit rayon de coupure, elles coïncident avec les fonctions d'ondes réelles. Dans la région de cœurs les pseudofonctions d'ondes doivent être lisses et sans noeuds, comme le montre la figure 2.1 :

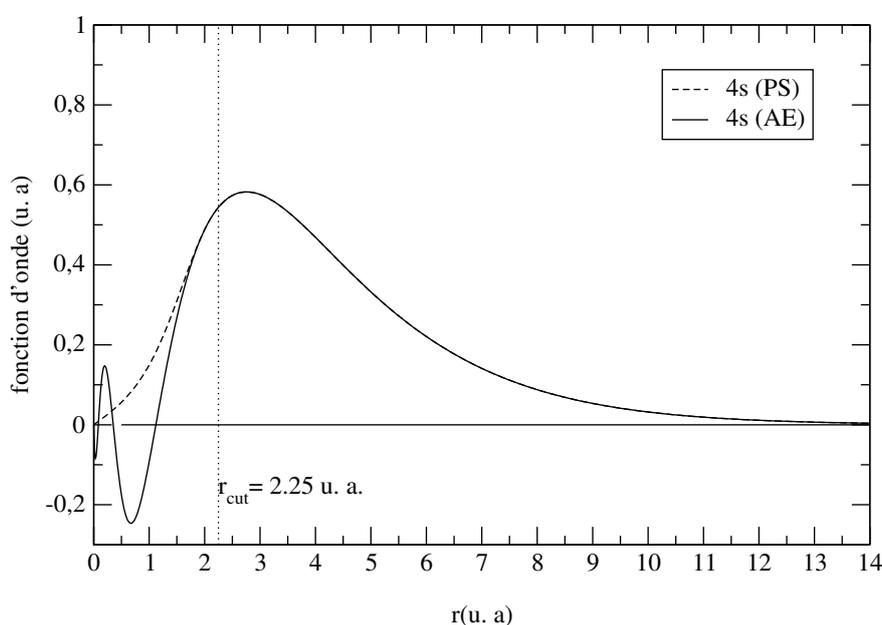


FIGURE 2.1 – Fonction d'onde réelles (AE) et pseudofonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4s du chrome.

Pour avoir un pseudopotentiel pratique et fiable, il faut qu'il soit transférable d'un environnement à un autre (Agrégats, surfaces, volumes). Donc, une fois généré dans un environnement chimique donné, généralement un atome isolé, il doit donner des résultats de calculs correctes dans d'autres environnements chimiques, comme les agrégats, les molécules...et les solides.

Il existe trois grandes catégories de pseudopotentiels :

- Pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamann et al. [50].
- Pseudopotentiels "ultra-doux" introduits par Vanderbilt. [51].
- Pseudopotentiels "dual-espace gaussian" introduits par Goedecker et al. [52].

2.1.1 Les pseudopotentiels à norme conservée

Les pseudopotentiels à norme conservée ont été introduit en 1979 par Hamann et al. [50], pour mieux tenir compte du critère de transférabilité et de la conservation de la charge dans la région de cœur. Dans un formalisme non relativiste, un atome isolé est décrit par les nombres quantiques (n, l et m). Les orbitales atomiques $\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ et les pseudoorbitales $\phi_{nlm}^{PS}(r, \theta, \varphi)$ s'écrivent :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.1)$$

$$\phi_{nlm}^{PS}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^{PS}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.2)$$

où $R_{nl}(r)$ est la partie radiale et $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ la partie angulaire.

Dans le cas d'une symétrie sphérique, les équations monoélectroniques de Kohn et Sham s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) \right] R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r). \quad (2.3)$$

On choisit une fonctionnelle pour le potentiel d'échange et corrélation ($GGA - PBE$) et on résoud les équations de Kohn et Sham. Ce qui nous donne les fonctions d'ondes monoélectroniques $R_{nl}(r)$, le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ et les énergies propres ε_{nl} , qui nous serviront de références pour construire le pseudopotentiel.

Pour un atome isolé pris dans une configuration de référence, le pseudopotentiel à norme conservée est généré de sorte à satisfaire aux conditions suivantes :

1- Les valeurs propres de l'Hamiltonien associées à $R_{nl}^{PS}(r)$ et à $R_{nl}(r)$ sont égales :

$$\varepsilon_{nl}^{PS} = \varepsilon_{nl}. \quad (2.4)$$

2- Les fonctions d'ondes réelles $R_{nl}(r)$ et les pseudofonctions d'ondes $R_{nl}^{PS}(r)$ sont égales à l'extérieur de la sphère de rayon r_c :

$$R_{nl}^{PS}(r) = R_{nl}(r) \quad \text{pour } r > r_c. \quad (2.5)$$

3- A l'intérieur de la sphère de rayon r_c , la pseudofonction d'onde $R_{nl}^{PS}(r)$ est non oscillante et ne possède pas de noeuds.

4- A l'intérieur de la sphère de rayon r_c , la densité de charge réelle est égale à la pseudodensité de charge :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 [R_{nl}^{PS}(r)]^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 [R_{nl}(r)]^2. \quad (2.6)$$

La pseudofonction d'onde $R_{nl}^{PS}(r)$, qui satisfait aux quatre conditions précédentes, donnent une densité de charge identique à la densité de charge réelle.

Partant de ces conditions, de nombreuses méthodes permettant de construire des pseudopotentiels à norme conservée, ont été développées et chacune apporte ses propres conditions supplémentaires.

- La méthode de Hamann, Schlüter et Chiang [50].
- La méthode de Kerker [53].
- La méthode de Bachelet, Hamann et Schlüter [54].
- La méthode de Greshock, et Schlüter [55].
- La méthode de Troullier et Martins [56].

Les pseudopotentiels à norme conservée de part la simplicité de leur utilisation et leurs mise en oeuvre, ils sont bien adaptés à l'étude des matériaux de transition.

2.1.2 Les pseudopotentiels ultra-doux

Les pseudopotentiels à norme conservée sont très précis, et cela au détriment de la douceur des pseudo-fonctions d'ondes obtenues. L'efficacité des pseudopotentiels est compromise dans certains cas, notamment quand il s'agit de décrire des orbitales de valence très localisées (états 1s, 2p, et 3d des métaux de transition). En effet, dans ce cas, un nombre très important de fonctions de bases est nécessaire à leur développement. Vanderbilt [52] a introduit un autre type de pseudopotentiel connu sous le nom de pseudopotentiel ultra doux. Ce dernier garantit la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui reproduit les variations abruptes de la densité.

Comparé au pseudopotentiel à norme conservée, le pseudopotentiel ultra doux apporte une nette amélioration en terme de précision et de douceur des fonctions d'onde. Cependant, cette méthode augmente la complexité du problème ainsi que le temps de calculs.

2.1.3 Correction non linéaire de cœur (NLCC)

Dans le formalisme du pseudopotentiel, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est séparée en deux parties, et s'exprime comme la somme d'une densité du cœur et d'une densité de valence :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_c(\vec{r}) + \rho_v(\vec{r}). \quad (2.7)$$

La contribution des électrons de cœur à l'énergie totale du système est supposée constante et ne subit pas l'influence de l'environnement chimique. Donc on ne travaillera qu'avec la densité de charge de valence $\rho_v(\vec{r})$ dont la contribution $E[\rho_v(r)]$ à l'énergie totale $E[\rho(r)]$ est obtenue par soustraction de la contribution du cœur :

$$E[\rho_v(r)] = E[\rho(r)] - E[\rho_c(r)]. \quad (2.8)$$

Dans l'expression de $E[\rho(r)]$, tous les termes sont linéaires sauf le terme d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui ne l'est pas et on a :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_{xc}[\rho_c(r) + \rho_v(r)] \neq E_{xc}[\rho_c(r)] + E_{xc}[\rho_v(r)]. \quad (2.9)$$

Dans le cas où il n'y a pas une séparation entre les orbitales électroniques de cœur et les orbitales électroniques de valence (recouvrement spatial), le pseudopotentiel va être moins transférable et entraînera des erreurs sur la détermination de l'énergie totale.

Louie et al. [58] ont proposé l'introduction d'une correction connue sous le nom de correction non linéaire de cœur NLCC (Non Linear Core Correction) avec un nouveau pseudo-potentiel ionique comme le montre l'équation suivante :

$$V_{ion,l}^{PS} = V_{scr,l}^{PS} - V_H^{PS} - V_{xc}^{PS} [\rho_c(r) + \rho_v(r)] \quad (2.10)$$

Où $\rho_c(r)$ et $\rho_v(r)$ sont les densités de charge de valence et de cœur, et $V_{scr,l}^{PS}(r)$ est le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence.

En réintroduisant la densité de cœur dans le calcul, nous avons réintroduit une fonction qui oscille très rapidement dans la région proche du noyau, ce qui alourdit les calculs. Cependant les recouvrements sont quasi-nuls près du noyau et les effets de la non-linéarité sont nuls.

On définit une sphère de rayon r_{core} centrée sur le noyau et à l'intérieur de laquelle la densité de charge réelle de cœur est remplacée par une pseudodensité de charge. Et à l'extérieur de laquelle, nous travaillerons avec la vraie densité de charge de cœur $\rho_c^{AE}(r)$.

Dans le code SIESTA, la densité de charge réelle du cœur $\rho_c(r)$ est remplacée par la pseudocharge $\rho_c^{ps}(r)$ donnée par la fonction suivante :

$$\rho_c^{ps}(r) = \begin{cases} r^2 \exp(a + br^2 + cr^4) & r < r_{core} \\ \rho_c^{AE}(r) & r > r_{core} \end{cases} \quad (2.11)$$

Les paramètres a , b et c sont déterminés, en imposant une condition de continuité de la pseudodensité de charge de cœur et de ses deux premières dérivées au point $r = r_{core}$.

2.1.4 La séparation de Kleinman-Bylander

Kleinmann et Bylander (KB) (1982) ont suggéré la possibilité de construire un opérateur séparable du pseudopotentiel. Leur méthode est basée sur la séparation totale des termes en r et r' dans $\delta V(r, r')$, ceci en le considérant sous la forme $\sum_i f_i(r)g_i(r')$. KB ont remplacé les effets du terme semi local $\delta V_l(r)$ par une meilleure approximation, utilisant un opérateur séparable $\delta \hat{V}_{NL}$, ainsi le pseudopotentiel total s'écrit sous la forme :

$$V^{PS} = V_{loc}^{PS} + \sum_{l=0}^{l_{max}} |Y_{lm} \rangle (V_l^{PS} - V_{loc}^{PS}) \langle Y_{lm}|. \quad (2.12)$$

où Y_{lm} , est l'harmonique sphérique associée aux nombres quantiques l et m .

Pour l'expression exacte, la somme sur l est infinie. Or, on ne dispose généralement de potentiels, que pour les moments angulaires $l \leq l_{max}$. Il faut pourtant un potentiel pour les moments angulaires supérieurs. On sépare alors le potentiel en une partie locale, valable pour tous les moments angulaires l supérieurs à l_{max} et une partie non-locale valable pour les moments angulaires inférieurs à l_{max} . Le potentiel s'écrit comme :

$$V^{PS} = V_{loc}^{PS} + \sum_{l=0}^{l_{max}} |Y_{lm} \rangle (V_l^{PS} - V_{loc}^{PS}) \langle Y_{lm}|. \quad (2.13)$$

Le second terme de l'équation (2.13), est semi-local donc numériquement lourd à évaluer dans les calculs. Pour éviter cela, Kleinman et Bylander [57], ont proposé une méthode permettant de passer d'une forme semi-locale du potentiel à une forme complètement non-locale. Dans cette méthode le pseudopotentiel est écrit dans une base complète de fonctions d'ondes propres $\phi_{nlm}(r)$ sous la forme donnée par l'équation suivante :

$$V^{PS} = V_{loc}^{PS} + \sum_{l=0}^{l_{max}} \frac{|\delta V_l Y_{lm} \phi_{lm}^{PS} \rangle \langle \delta V_l Y_{lm} \phi_{lm}^{PS}|}{\langle Y_{lm} \phi_{lm} | \delta V_l | Y_{lm} \phi_{lm} \rangle}. \quad (2.14)$$

avec :

$$\delta V_l = |Y_{lm} \rangle (V_l^{PS} - V_{loc}^{PS}) \langle Y_{lm}|. \quad (2.15)$$

Ce potentiel est dit non-local. Il possède la propriété très intéressante d'être complètement factorisé.

2.2 Dynamique moléculaire

En dynamique moléculaire classique, les forces d'interaction entre les atomes dérivent d'un potentiel analytique contenant des paramètres ajustés sur des résultats expérimentaux.

taux. Le calcul direct des forces, permet de simuler des systèmes de grande taille avec des temps de calculs très courts.

Malgré les nombreux développements qu'a connu la dynamique moléculaire classique, ses applications ainsi que son pouvoir de prédiction se limitent aux domaines thermodynamiques proches des conditions dans lesquelles les expériences, qui ont servit à ajuster le potentiel analytique ont été faites.

Depuis l'apparition de l'approche Car-Parrinello [60], les méthodes de la dynamique moléculaire *ab initio*, ont connu un essor important aussi bien d'un point de vue méthodologique, qu'en terme d'applications et de prédictions [59]. Dans cette approche les fonctions d'onde sont considérées comme des variables dynamiques du système et possèdent des degrés de libertés fictifs. Donc, le point de départ est l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\delta}{\delta t} |\Phi(r_i, R_I, t)\rangle = H |\Phi(r_i, R_I, t)\rangle \quad (2.16)$$

Ainsi cette description quantique couplée à la résolution des équations classiques de Newton permet d'explorer les différentes structures et de déterminer un minimum absolu (état d'équilibre stable).

2.2.1 Algorithme de la dynamique moléculaire *ab initio*

On part d'une géométrie initiale donnée. En suite, pour obtenir la densité de charge $\rho^0(r)$ associée aux orbitales $\phi_1^0(r), \dots, \phi_n^0(r)$, on minimise l'énergie totale (figure 2.2).

L'énergie totale de Kohn et Sham [11], est donnée par la formule suivante :

$$E^{KS} = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \int V^H(r) \rho(r) d^3r + \int (\varepsilon^{xc} - V^{xc}(r)) \rho(r) d^3r + \sum_{i>j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (2.17)$$

où i et j sont les indices des atomes et ε^{xc} la densité d'énergie d'échange et corrélation.

Les noyaux sont considérés comme des particules classiques et les forces qui agissent sur eux peuvent être calculées à partir du théorème de Hellman-Feynman [61].

$$F_i = -\frac{\delta}{\delta R_i} E [\{\phi^0, R\}] \quad (2.18)$$

Il existe plusieurs algorithmes permettant d'intégrer les équations du mouvement comme l'algorithme de Verlet. Nous utiliserons l'algorithme du gradient conjugué [62, 63, 64] implémenté dans le code SIESTA.

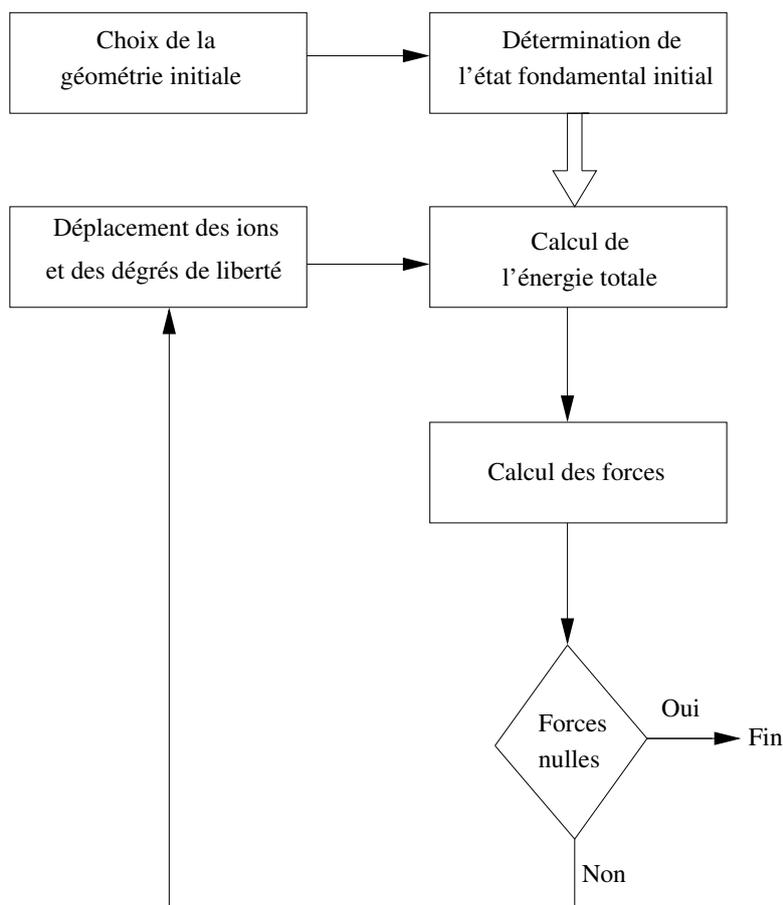


FIGURE 2.2 – Détermination de l'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire *ab initio*

On choisit une Structure géométrique initiale comme étant celle de l'état fondamental de départ, on détermine l'énergie de l'état fondamental de départ, et on calcule les forces ainsi que leurs résultantes. Dans le cas, où la somme des force est nulle (état d'équilibre), le calcul s'arrête et on fait sortir les paramètres d'intérêt. Si non les atomes sont déplacés de manière aléatoire et suivant un pas défini, ce qui donne une nouvelle structure gémétrique, et on recommence le processus précédent. Ce processus se répètera en boucle jusqu'à ce que létat déquilibre serait atteint.

2.3 Les bases de projection

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham (1.29), la fonction d'onde $\phi_n(\vec{r})$ doit être écrite comme une combinaison de fonctions de bases ϕ_p^{base} :

$$\phi_n = \sum_p C_p^n \phi_p^{base}. \quad (2.19)$$

Il faut choisir une base finie de fonctions d'ondes ϕ_p^{base} , une fois que cette base est sélectionnée. On est amené résoudre le système d'équations suivant :

$$\sum_j [\langle \phi_i | H_n | \phi_j \rangle - \varepsilon_n \langle \phi_i | \phi_j \rangle] C_j^n = 0. \quad (2.20)$$

Pour faire des économies sur les temps de calcul, il faut choisir une base qui permettra une meilleure représentation de ϕ_n avec un minimum de coefficients C_j^n .

2.3.1 La base d'onde plane

Bloch démontrait un théorème important qui établit les solutions de l'équation de shrodinger pour un potentiel périodique sous forme d'un produit d'une onde plane e^{ikr} avec une fonction $u_{n,k}(\vec{r})$ qui possède la périodicité de réseau.

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{ik\vec{r}} \cdot u_{n,k}(\vec{r}) \quad (2.21)$$

avec

$$u_{n,k}(\vec{r}) = u_{n,k}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.22)$$

donc

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{ik(\vec{r} + \vec{R})} \cdot u_{n,k}(\vec{r} + \vec{R})$$

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{ik\vec{r}} \cdot e^{ik\vec{R}} \cdot u_{n,k}(\vec{r})$$

au final

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{ik\vec{R}} \cdot \Psi_k(\vec{r}) \quad (2.23)$$

Cette équation donne le théorème de Bloch.

Les conditions aux limites périodiques de Born Von Karman, qui font que $\Psi_{i,k}(\vec{r}) = \Psi_{i,k}(\vec{r} + N\vec{R})$ pour tout entier N, permettent d'exprimer la fonction $u_{i,k}(\vec{r})$ en une base d'ondes planes :

$$\Psi_{i,k}(\vec{r}) = e^{ik\vec{r}} \sum_g c_{i,k-g} e^{-ig\vec{r}} = \sum_g c_{i,k-g} e^{i(\vec{k}-\vec{g})\vec{r}} \quad (2.24)$$

2.3.2 Les bases d'orbitales atomiques (LCAO)

Dans les calculs LCAO (*Linear Combinations of Atomic Orbitals*), les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales, où les fonctions d'ondes radiales peuvent être de nature totalement

numérique ou bien sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions de type Slater ou de type gaussiennes.

2.3.2.1 Les fonctions de type Gaussiennes

Comme décrites par Shavitt [66], Les fonctions de type G.T.O. (*Gaussian type orbitals*) sont définies en coordonnées cartésiennes par :

$$\chi_{L,\alpha} = Cx^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} Y_{l,m}. \quad (2.25)$$

où $Y_{l,m}$ est l'harmonique sphérique correspondant au moment orbital l et sa composante m , C est une constante de normalisation, α est la largeur de diffusion de la fonction et $L = l + m + n$ est un paramètre, qui détermine le type de symétrie de la fonction :

$L = 0$: Ce sont des orbitales s.

$L = 1$: Trois orbitales p ($p_x, p_y, et p_z$).

$L = 2$: Cinq orbitales de type d ($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2} et d_{3z^2-r^2}$), et la sixième orbitale est de type s.

Ces fonctions possèdent une dérivée continue à l'origine et décroissent rapidement loin du noyau, leurs comportement ne représente pas fidèlement celui d'une orbitale atomique.

2.3.2.2 Les fonctions de type Slater

Les fonctions S.T.O. (*Slater type orbitals*), comme décrites par Davidson et Feller [65], semblent être du point de vue physique un choix naturel de base, car elles possèdent un point de rebroussement à l'origine et ont une décroissance exponentielle loin du noyau. En coordonnées sphériques ces fonctions sont définies par :

$$\chi_{n,l,m,\zeta} = C^{n-1} exp(-\zeta r) Y_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (2.26)$$

où ζ , est un paramètre de décroissance exponentielle et $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ l'harmonique sphérique définie par :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-1)!}{(l+m)!}} P_m^l(\cos(\theta)) exp(im\varphi). \quad (2.27)$$

$$P_m^l(\cos(\theta)) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (1 - \cos(\theta))^{m/2} \frac{\delta^{l+m}}{\delta \cos^{l+m}(\theta)} [(\cos^2(\theta) - 1)^l]. \quad (2.28)$$

Cependant l'utilisation des S.T.O. se révèle trop complexe et trop coûteuse en de temps de calcul. Une méthode consiste à approcher une S.T.O. par une combinaison linéaire de

G.T.O, appelée gaussienne contractée [67].

Dans la base minimale, seules les LCAOs correspondantes aux nombres quantiques des états occupés sont utilisées. Si des orbitales inoccupées dans l'état électronique fondamental sont ajoutées, elles sont appelées fonctions de polarisation.

La méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (LCAO) est efficace pour les systèmes ayant des électrons localisés comme les métaux de transition. Mais plus la taille du système augmente plus la taille de la base requise est grande et les calculs deviennent plus lourds. L'utilisation des pseudopotentiels apporte une solution à ce problème et les orbitales atomiques sont remplacées par des pseudo-orbitales atomiques PAO's.

2.4 Code de calcul SIESTA

L'utilisation du pseudopotentiel dans le formalisme de la DFT constitue un outil très puissant et très efficace pour le calcul des propriétés électroniques des matériaux. D'une part de la qualité des résultats qu'on obtient, et d'autre part, par la simplicité de sa mise en œuvre. Plusieurs codes de calcul des structures électroniques basés sur la DFT ont été développés. L'un de ces codes est le code SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of atoms*). Ce dernier utilise en outre les deux fonctionnelles, la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA); tout en prenant en compte la polarisation du spin. Pour la base de projection, ce code utilise une combinaison linéaire des Orbitales atomiques (LCAO). Combinées à un pseudopotentiel à norme conservée, les orbitales atomiques sont remplacées par des pseudo-orbitales bien plus pratiques. En raison de son efficacité et de son accessibilité, nous avons choisi de travailler avec le code de calcul SIESTA.

Le code SIESTA, nous offre le choix entre deux méthodes différentes pour la résolution des équations de Kohn et Sham, la méthode standard de la DFT (méthode dite d'ordre N^3) ou la méthode linéaire dite d'ordre N.

La figure 2.3, montre que les méthodes d'ordre N deviennent plus rapides que les méthodes d'ordre N^3 dès que le nombre d'électrons dans le système dépasse un nombre critique N_c .

Pour les systèmes complexes impliquant un très grand nombre d'électrons, les méthodes dites d'ordre N sont beaucoup plus rapides. Celle-ci s'appuient sur la nature creuse de la matrice Hamiltonienne. Dans ce cas, les intégrales de recouvrement $s_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ sont nulles.

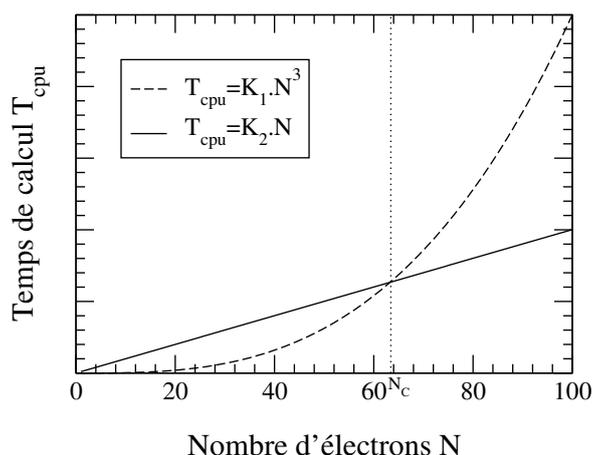


FIGURE 2.3 – Comparaison de l'évolution du temps de calcul T_{cpu} en fonction du nombre d'électrons N , entre les méthodes d'ordre N et les méthodes d'ordre N^3 [9].

Dans les méthodes d'ordre N^3 , la recherche des valeurs propres de l'Hamiltonien du système utilise des algorithmes d'ordre cubique. Chose qui est due à la diagonalisation itérative de la matrice Hamiltonienne et au processus d'orthogonalisation des vecteurs propres de cette matrice. Ces méthodes sont plus rigoureuses et plus robustes dans le cas des systèmes dont le nombre d'électrons n'est pas très grand.

2.4.1 Approximation des pseudoorbitales atomiques (PAO's)

Les pseudopotentiels peuvent être utilisés non seulement avec une base d'ondes planes, mais avec différentes formes de fonctions de bases comme les gaussiennes ou les orbitales atomiques. Le choix de la base joue un rôle important dans la précision des résultats et les temps de calcul.

L'utilisation des pseudopotentiels avec une base d'orbitales atomiques nécessite des orbitales de bases adaptées. Pour cela nous utiliserons des pseudoorbitales atomiques localisées (PAOs) dont le confinement est obtenu par l'addition d'un paramètre ΔE_{PAO} (Energie d'excitation : *shift energy*) à la fonctionnelle de l'énergie de Kohn et Sham.

A l'extérieur d'une sphère de rayon r_l^c , dit rayon de confinement, les pseudoorbitales atomiques sont nulles (confinées). A l'intérieur de cette sphère les PAOs s'écrivent comme le produit d'une orbitale radiale ϕ_{nl} d'indice (n et l) par un harmonique sphérique Y_{lm} .

$$\phi_{nl}(r) = 0 \quad r > r_l^c. \quad (2.29)$$

Plus l'énergie d'excitation est petite, plus le rayon de confinement de l'orbitale l est grand et les calculs sont plus rigoureux.

L'ensemble des orbitales correspondantes à la même dépendance angulaire (lm), mais

de dépendances radiales différentes, forment une base appelée :

- Base simple ζ (SZ) : on a une seule fonction radiale par moment angulaire.
- Base double ζ (DZ) : on a deux fonctions radiales par moment angulaire.
- Base multiple ζ : on a plusieurs fonctions radiales par moment angulaire.

2.4.1.1 La base simple zêta SZ

Cette Base est dite base minimal. SIESTA utilise la méthode de Sankey et Nicklewski [72]. Les fonctions de base utilisées sont les fonctions propres du pseudo-atome piégée dans une boite sphérique.

Ces fonctions sont les solutions de l'equations suivante :

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right] \Phi_{nl}(r) = (\epsilon_{nl} + \Delta E_{PAO}) \Phi_l(r) \quad (2.30)$$

ΔE_{PAO} : L'énergie d'excitation

Cette énergie est utilisée pour toutes les orbitales l.

2.4.1.2 La base multiple ζ

Dans la méthode de décomposition de la norme de valence (split valence), utilisée par le code SIESTA, les premières ζ 's forment une combinaison linéaire de gaussiennes contractées, déterminées de manière variationnelle et ajustées de sorte à reproduire la queue de la PAO de départ.

La seconde ζ est séparée de la combinaison contractée (la moins décroissante). Au delà d'un rayon r_l^s (*split radius*), la seconde ζ a la même queue que la première ζ , mais à l'intérieur de ce rayon elle s'écrit sous la forme polynomiale suivante :

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r_l(a_l - b_l r^2) & r < r_l^s. \\ \phi_l^{1\zeta} & r > r_l^s. \end{cases} \quad (2.31)$$

Les paramètres a_l et b_l sont déterminés par la condition de continuité imposée à la fonction $\phi_l^{2\zeta}$ ainsi qu'à sa première dérivée au point $r = r_l^s$.

Il est possible de réduire le nombre d'éléments de matrice non nuls tout en conservant la nature variationnelle de la base. Pour cela nous choisissons de travailler avec les fonctions $\phi_l^{2\zeta}(r) - \phi_l^{1\zeta}(r)$, qui ont la croissance des fonctions atomiques pour $r > r_l^s$ mais elles sont nulles à l'intérieur de la sphère de rayon r_l^s .

Les propriétés géométriques et magnétiques des agrégats Ni_nP

3.1 Introduction

Vu les différentes intéressantes propriétés des agrégats, l'étude de ces derniers est devenue un champ de recherche très actif ces dernières années en tant que produits électrochimiques catalyseurs [73], ou bien dans le domaine de l'enregistrement magnétiques. Et aussi, dans la fabrication de batteries de plus en plus légères et de plus en plus performantes.

On désigne par le mot agrégat un groupe d'atomes ou des molécules comprises entre 1 et 100 nm, ils sont liés étroitement pour obtenir des propriétés spécifiques intermédiaires entre celles des atomes et celle des corps massifs. La nature des éléments chimiques qui composent les agrégats, et la taille en nombre d'atomes jouent un rôle déterminant et procurent aux agrégats des propriétés spécifiques.

Les métaux de transition comme le Fer, le Chrome, le Cobalt, le Manganèse, le Vanadium, et le Nickel possèdent une configuration électronique marquée par une sous couche d incomplète. Ce qui leurs procure des propriétés physiques et chimique très intéressantes. À l'état massive le nickel se cristallise dans une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille de 3.52\AA , et possède un moment magnétique de $0.60 \mu_B$. Son rayon atomique est de 0.124 nm , et il possède deux configurations électroniques : $4s^1 3d^9$ et $4s^2 3d^8$. Il se caractérise par une faible masse atomique, par une température de fusion élevée et une grande densité.

Les agrégats de Nickel possèdent des moment magnétiques très élevés comparé au nickel massif. D'où son utilisation courante dans la fabrication des nanoparticules magnétiques.

Notre intérêt à l'études des propriétés géométriques et magnétiques des agrégats binaires de nickel-Phosphore est motivé par l'objectif d'améliorer ces propriétés. L'ajout d'un atome de phosphore, peut non seulement augmenter les moments magnétiques, mais aussi de changer la géométrie. Ce qui peut les rendre encore plus stables.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code de calcul SIESTA. En première étape, nous avons généré les pseudopotentiels et les bases de projections pour le phosphore. En deuxième étape, nous avons effectué des tests d'optimisation. En troisième et dernière étapes, nous avons réalisé les calculs.

3.2 Pseudopotentiels et bases de projection

Lors de cette étude, nous avons utilisé deux espèce atomiques qui sont le Nickel et le phosphore. La base de projection et le pseudopotentiel du Nickel ont été générées et optimisées par mon encadreur et Ladj [76]. Dans ce qui suit, nous détaillerons l'ensemble des étapes de construction et d'optimisation du pseudopotentiel et de la base pour le phosphore.

3.2.1 Pseudopotentiel

Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15, de symbole P. C'est élément du groupe des p, un solide blanc ambré qui se cristallise dans le système cubique.

Pour générer un pseudopotentiel à norme conservée suivant le schéma de Troullier-Martins [56] pour l'atome de phosphore, nous allons procéder de la manière suivante :

1- L'atome de phosphore est assimilé à un pseudo-atome, dont le cœur est constitué du noyau plus les 10 électrons des couches internes ($1s^2 2s^2 2p^6$), tandis que la partie de valence est formée par les cinq électrons des couches externes.

2- Pour les électrons de valence, on prendra la configuration de l'état fondamental ($3s^2 3p^3$). Si les tests qui seront effectués sur le pseudopotentiel généré à partir de cette configuration s'avèrent non concluants, d'autres configurations seront testées.

3- Les pseudofonctions d'ondes doivent être lisses dans la région de cœur et identiques aux fonctions d'ondes réelles "*all electrons*" (AE) à l'extérieur de cette région. Les pseudopotentiels doivent varier lentement dans la région de cœur avec une courbure nulle à l'origine et doivent être identiques aux potentiels réel (AE) à l'extérieur de cette

région. Pour satisfaire à ces critères, les rayons de coupure r_c doivent être judicieusement choisis (Fig 3.1).

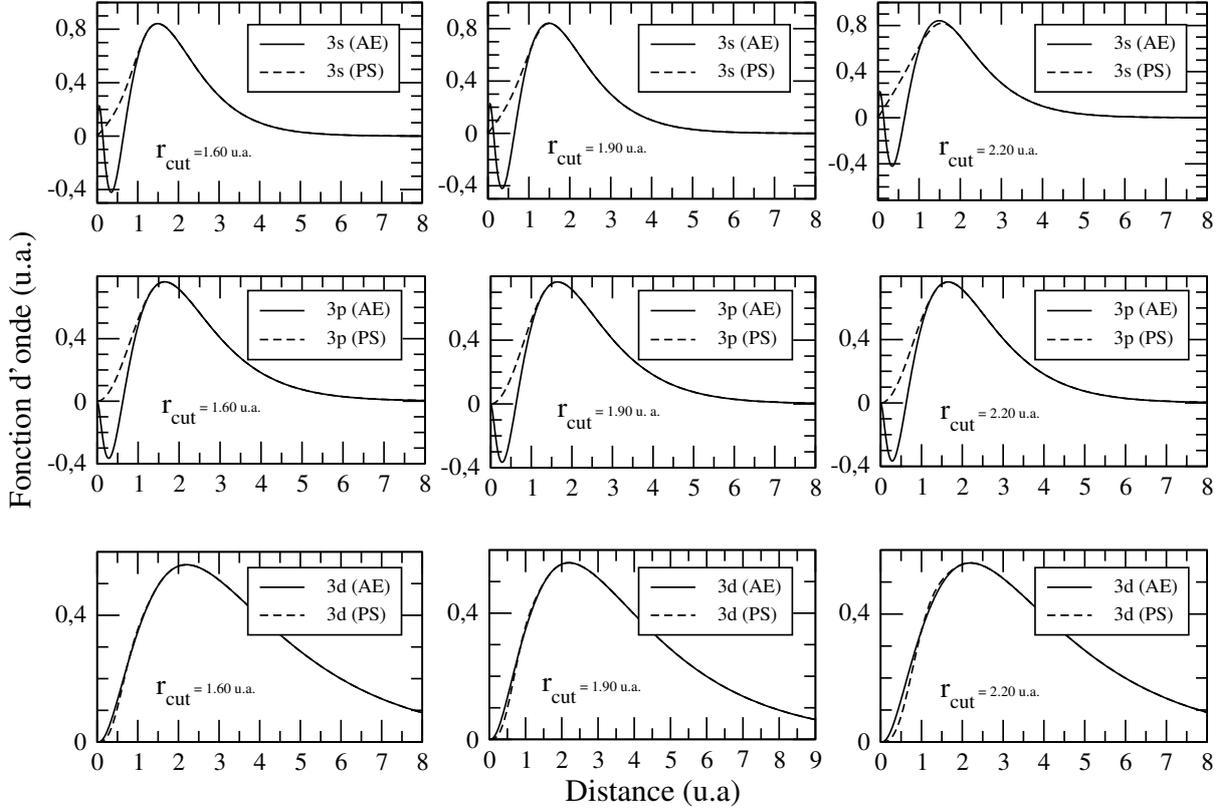


FIGURE 3.1 – Fonctions d’ondes réelles (AE) et pseudofonctions d’ondes des orbitales de valence du Phosphore (3s,3p,3d), obtenues avec des rayons de coupures (r_c) de 1.60, 1.90, et 2.20 u.a..

Pour $r_c = 1.60$ u. a., les pseudofonctions d’onde 3s et 3p ne sont pas lisses dans la région de cœur. Vu de prêt, ces pseudo fonctions présentent un léger épaulement sur le flans gauche, juste avant la zone de coincidence avec les fonctions d’ondes réelle.

Pour $r_c = 1.90$ u.a., les pseudofonctions d’onde sont lisses dans la région de cœur, et présentent une courbure nulle à l’origine, ce qui satisfait aux critères cités précédemment.

Lorsqu’on augmente le rayon de coupure r_c , la courbure à l’origine des pseudofonctions d’ondes des orbitales 3s et 3p n’est pas nul. Ce qui est plus pronocé dans le cas de la pseudofonction d’onde 3s.

Pour le rayon de correction de cœur r_{core} , nous avons réalisé des test avec les valeur de 0.7, 0.6, 0.5, et 0.4 u.a. Les résultats des tests sont simlaires, et vu que le temps de calcul diminue quand la valeur de r_{core} augmente, nous avons généré le pseudopotentiel du phosphore avec $r_{core} = 0.7$ u.a..

3.2.2 Base de projection du phosphore

Plus l'énergie d'excitation Δ_{PAOs} est grande, plus les rayons de confinement sont faibles et les calculs sont de plus en plus rigoureux. Mais, l'inconvénient d'un tel choix alourdit les calculs en temps et en mémoire. D'où, la nécessité de trouver un compromis entre la rigueur des calculs et leur faisabilité. Le critère d'un choix optimal consiste à choisir une énergie Δ_{PAOs} , aussi faible que possible sans perdre en précision.

Nous avons réalisé une série de onze tests avec des valeurs de l'énergie d'excitation comprise entre 0.0001 Ry et 0.0011 Ry.

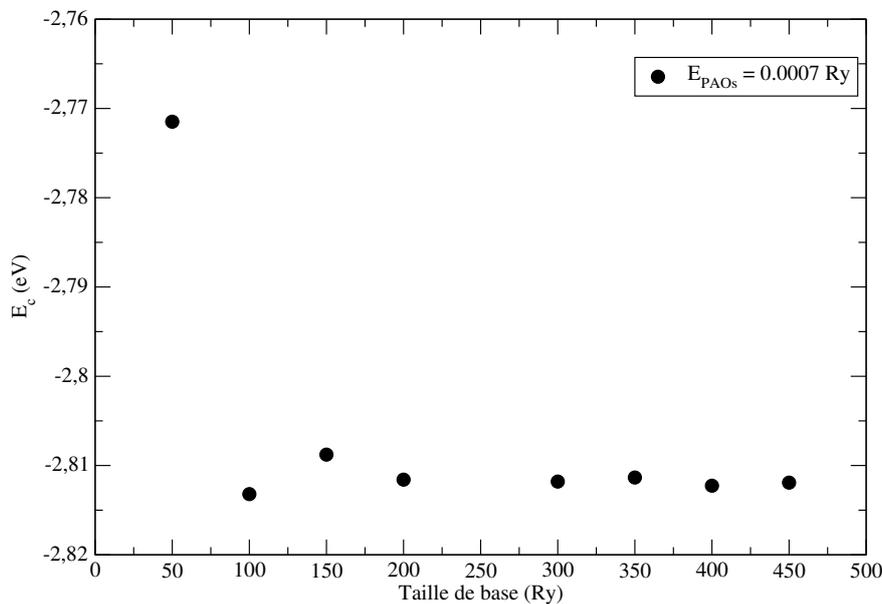


FIGURE 3.2 – Énergie de cohésion (E_c) du dimer de phosphore (P_2) en fonction de la taille de la base de projection en Ry, pour une énergie d'excitation de 0.0007 Ry.

Pour des énergies de 0.0001, 0.0002, 0.0003, et 0.0004 Ry, l'énergie de cohésion du dimer de phosphore varie fortement en fonction de la taille de la base. Cette variation est supérieure à 0.9 eV par atome quand la taille de la base passe de 50 Ry à 100 Ry. Cette variation diminue quand l'énergie d'excitation augmente jusqu'à 0.0007 Ry où sa valeur se stabilise quand la taille de la base atteint 300 Ry. Au-delà de 0.0007 Ry et jusqu'à 0.0011 Ry, nous n'avons pas observé de différence significative qui justifierait l'utilisation d'une base générée avec des orbitales plus confinées.

Une base générée avec une énergie d'excitation de 0.0007 Ry et dont la taille équivaut à 300 Ry donne une énergie de cohésion de 2.82 eV par atome, et prédit une distance interatomique de 1.92 Å. Les mesures expérimentales donnent une énergie de cohésion de 1.19 eV

par atome avec une marge d'erreur relativement importante et une distance interatomique de 1.95 Å [74], tandis que les calculs DFT réalisés par Jones et al [75] prédisent une énergie de cohésion de 3.08 eV par atome et distance interatomique de 1.89 Å.

Au vu, des différents résultats rapportés dans la littérature, les résultats que nous obtenons en utilisant une base générée avec une énergie d'excitation de 0.0007 Ry et dont la taille est de 300 Ry sont satisfaisants (voir Fig 3.3).

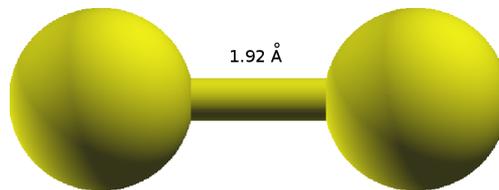


FIGURE 3.3 – *Structure géométrique et magnétique du dimer de phosphore P_2 . Les moments magnétiques des deux atomes de Phosphore sont nuls.*

3.3 Les agrégats binaires de Ni_nP

3.3.1 Agrégat binaire de Ni_1P

L'agrégat de NiP est composé d'un atome de Nickel et un atome de phosphore qui caractérisé par une énergie totale égale à -1687.681787 eV, soit équivalent à une énergie de cohésion de 1.61 eV/atome et un moment magnétique de l'atome de phosphore est $1.04 \mu_B$. L'atome de Ni a un moment magnétique égal à $0.71 \mu_B$. Soit un moment magnétique total de $1.75 \mu_B$

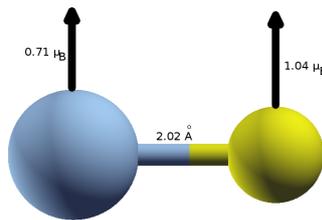


FIGURE 3.4 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_1P .

3.3.2 Agrégat binaire de Ni_2P

Plusieurs arrangements géométriques sont possibles. Les structures à une dimension sont moins stables que les arrangements à deux dimension. La structure la plus stable (celle de l'état fondamental) est un triangle isocèle comme le montre la Fig 3.5.

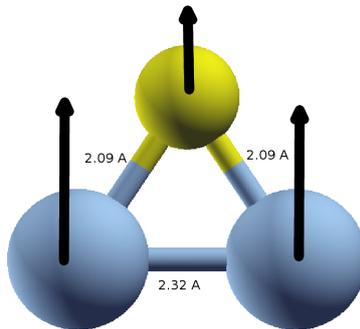


FIGURE 3.5 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_2P .

Cette structure est caractérisée par une énergie de cohésion de 2.48 eV par atome.

L'atome de phosphore et les deux atomes de nickel ont des moments magnétiques parallèles respectifs de $0.49 \mu_B$, $0.89 \mu_B$, et $0.89 \mu_B$. Le moment magnétique total est de $2.27 \mu_B$

3.3.3 Agrégat binaire de Ni_3P

Cette agrégat est composé de trois atomes de Ni qui forment un triangle équilatéral, et un atome de phosphore (voir Figure 3.6). Ce dernier se superpose au triangle équilatéral du nickel pour former une pyramide. La distance entre deux atomes de nickel est de 2.33 \AA , et la distance phosphore-nickel est de 2.20 \AA .

Cette structure possède une énergie totale de -4141.3877 eV , soit l'équivalent d'une énergie de cohésion de 2.92 eV par atome. Les moments magnétiques des atomes de nickel sont parallèles et égaux à $0.94 \mu_B$. Pour le moment magnétique de l'atome de phosphore, celui-ci s'oriente dans la même direction que ceux des atomes de nickel, et avec une faible valeur de $0.18 \mu_B$. La magnitude du moment magnétique total de l'agrégat de Ni_3P est $3.00 \mu_B$

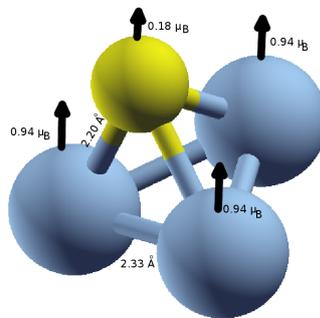


FIGURE 3.6 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_3P .

3.3.4 Agrégat binaire de Ni_4P

L'agrégat Ni_4P est constitué par quatre atomes de nickel et un atome de phosphore. Sa structure géométrique comme représentée sur Fig 3.7 est une pyramide, dont la base est un carré formé par les atomes du nickel, et dont le sommet est occupé par l'atome de

phosphore. Le côté de la base est d'une longueur de 2.33 Å, et les distances entre l'atome de phosphore et les atomes du nickel sont égales à 2.20 Å.

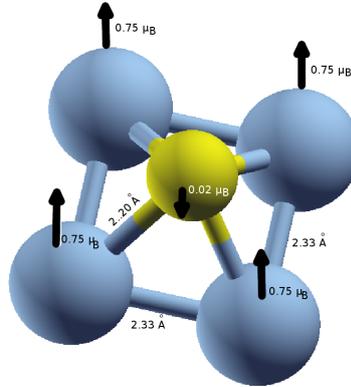


FIGURE 3.7 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_4P .

L'énergie totale de cette structure est de -5367.3928 eV , soit l'équivalent d'une énergie de cohésion de 3.01 eV par atome. Les moments magnétiques des atomes de nickel sont orientés dans la même direction avec une valeur de $0.75 \mu_B$ pour chaque atome. Pour le moment magnétique de l'atome de phosphore, celui-ci s'oriente dans direction opposée avec une faible valeur de $0.02 \mu_B$. La magnitude du moment magnétique total de l'agrégat de Ni_4P est $2.98 \mu_B$.

3.3.5 Agrégat binaire de Ni_5P

L'agrégat Ni_5P est constitué d'un atome de phosphore et de cinq atomes de nickel formant une double pyramide. Dont, la base est formée par les quatre atomes de nickel qui se répartissent aux sommet d'un carré de côté égale à 2.51 \AA . L'atome de phosphore occupe l'un des sommet de la structure à égale distance des atomes de la base (2.17 \AA). Le deuxième sommet de la structure est occupé par le cinquième atome de nickel, qui est à une distance de 2.35 \AA de chacune des atomes de la base (voir Figure 3.8).

L'énergie totale de cette structure est de -6593.5401 eV , soit l'équivalent d'une énergie de cohésion de 3.09 eV par atome. Les moments magnétiques des atomes de la base sont orientés dans la même direction avec une valeur de $0.52 \mu_B$ pour chaque atome. Le moment magnétique de l'atome de nickel au sommet s'oriente dans la même direction que ceux de la base avec une valeur de $0.97 \mu_B$. Quant à l'atome de phosphore, il a un

moment magnétique de $-0.04 \mu_B$, et il s'orienté dans la direction opposé aux moments magnétiques des atomes de nickel. Ainsi, la magnitude du moment magnétique total de l'agrégat de Ni_5P vaut $3.01 \mu_B$.

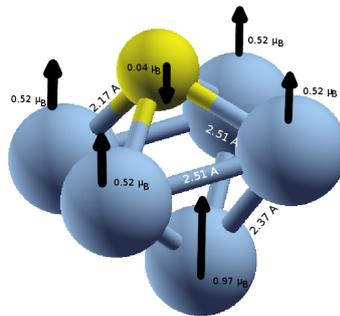


FIGURE 3.8 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_5P .

3.3.6 Agrégat binaire de Ni_6P

La structure géométrique la plus stable de l'agrégat Ni_6P est montrée sur la Fig 3.9.

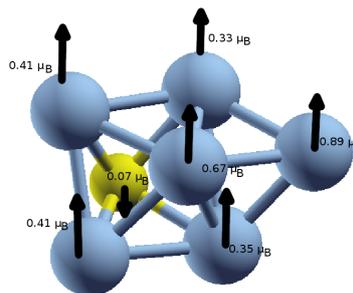


FIGURE 3.9 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_6P .

L'énergie totale de l'agrégat Ni_6P est de -7819.4557 eV, soit l'équivalent d'une énergie de cohésion de 3.12 eV par atome.

Les moments magnétiques des six atomes de nickel sont orientés dans la même direction. Leurs valeurs respectives sont de 0.41, 0.67, 0.89, 0.35, 0.41, et $0.33 \mu_B$. L'atome de phosphore a un moment magnétique orienté dans la direction opposé à ceux des atomes du nickel avec une magnitude de $0.07 \mu_B$. D'où, nous obtenons un moment magnétique total dont la magnitude est de $2.99 \mu_B$.

3.3.7 Agrégat binaire de Ni_7P

La structure la plus stable de l'agrégat Ni_7P est représentée sur la Figure 3.10. Cette structure est un ensemble de deux pyramides à bases triangulaires. Elles sont liées par une liaison nickel-nickel (avec un atome de nickel en commun), et par l'atome de phosphore qui se place à l'extérieur de la structure et au voisinage de la face rectangulaire.

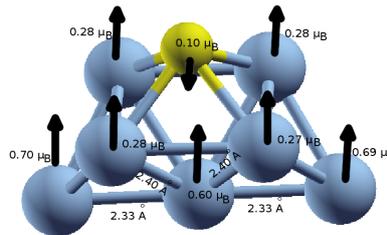


FIGURE 3.10 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Ni_7P .

À l'état fondamental, l'énergie de l'agrégat Ni_7P est de -9045.3898 eV , soit une énergie de cohésion de $3.17 \mu_B$. Cependant que, Les moments magnétiques des atomes de nickel sont orientés dans la même direction avec une magnitude totale de $3.10 \mu_B$; le moment magnétique de l'atome de phosphore s'oriente dans la direction opposée avec une magnitude de $0.10 \mu_B$. Ainsi, nous obtenons un moment magnétique total de $3.00 \mu_B$.

3.4 Résultats et discussion

Nous nous sommes intéressés au calcul des structures géométriques et des propriétés magnétiques des agrégats binaires de nickel-phosphore. Pour cela, nous avons fait appel à une méthode qui utilise les pseudopotentiels avec comme base de projection une

combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Cette méthode nécessite l'optimisation à la fois des pseudopotentiels et des bases associées à chaque espèce atomique. La fonctionnelle d'échange et corrélation a été traitée par l'approximation du gradient généralisé GGA.

Nous avons généré les pseudopotentiels et les bases pour le phosphore. En suite, et dans l'objectif d'avoir des pseudopotentiels et des bases optimisées, nous avons effectué des tests sur un système simple : P_2 . Nos calculs décrivent correctement la structure géométrique et les propriétés magnétiques de ce système et ils sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques [74, 75].

Après avoir validé les pseudopotentiels et les bases de projection, nous avons réalisé des calculs afin de déterminer la structure géométrique la plus stable pour chacun des agrégats binaires Ni_nP (avec n variant de 1 jusqu'à 7). Les énergies de cohésion, que nous avons obtenu sont représentées sur Fig 3.11.

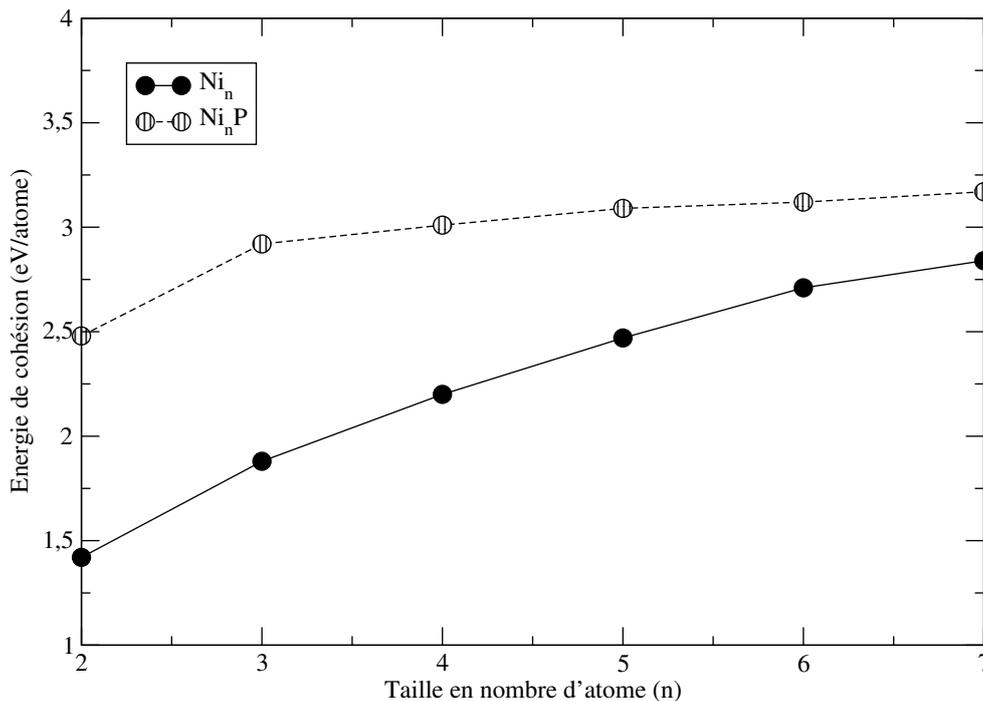


FIGURE 3.11 – *Energies de cohésion des agrégats de Ni_n [76] et Ni_nP , en fonction de leurs taille (n).*

L'étude réalisée par Ladj [76] montre que l'énergie de cohésion par atome des agrégats de nickel Ni_n (n varie entre 2 et 7) augmente avec la taille en nombre d'atomes de l'agrégat. Nos résultats montrent clairement, que l'ajout d'un atome de phosphore aux

agrégats de nickel, a pour effet de renforcer la stabilité de la structure. La comparaison des deux courbes de Fig 3.11, illustre bien cet important apport.

La comparaison entre les moments magnétiques des agrégats de nickel Ni_n [76], et les moments manétiques des agrégats binaires que nous avons obtenu, montre une nette diminution après l'ajout d'un atome de phosphore. Non seulement, à cause du faible moment magnétique de l'atome phosphore qui s'oriente dans la direction opposée à ceux des atomes de nickel, mais essentiellement à cause de le diminution des moments magnétiques individuels des atomes de nickel. Le moment magnétique total se stabilise à partir de $n = 3$ (voir Fig 3.11).

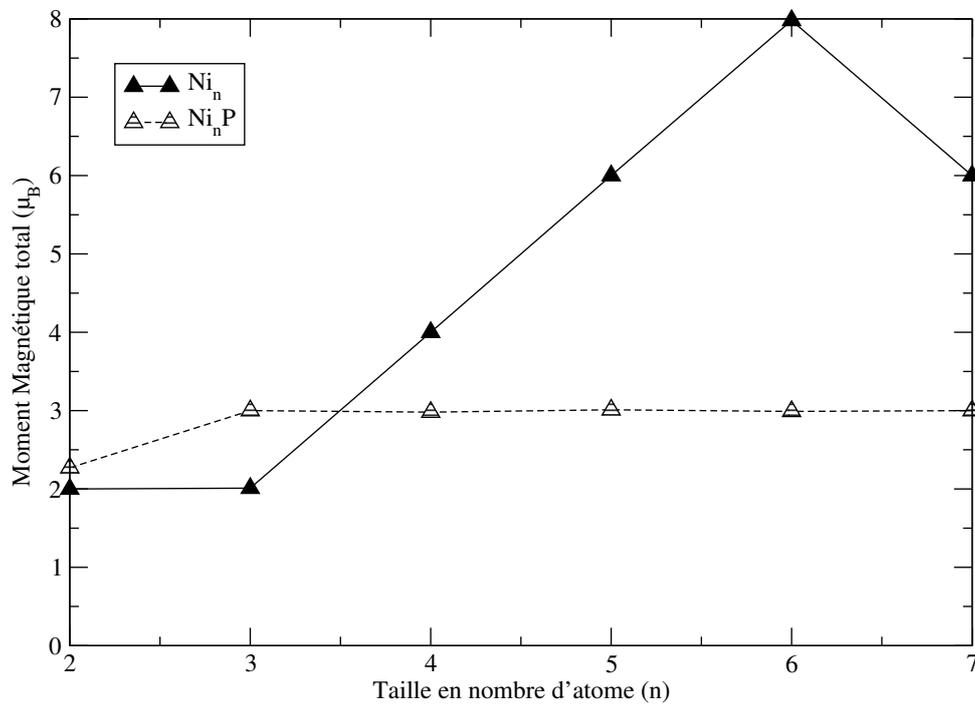


FIGURE 3.12 – *Moment magnétique total des agrégats de Ni_n [76] et Ni_nP , en fonction de leurs taille (n).*

Conclusions et perspectives

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés géométriques et magnétiques des petits agrégats de Ni_nP avec n allant de 1 à 7 par le calcul *ab initio*.

Nous avons utilisé pour cette étude le code SIESTA qui est très adapté pour ce type de calculs. Cette méthode qui permet aussi l'optimisation des structures par dynamique moléculaire, est développée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et elle utilise les pseudopotentiels avec des fonctions d'ondes exprimées dans une base d'orbitales atomiques localisées (LCAO).

Après avoir exposé dans le premier chapitre les éléments de la théorie quantique sur lesquels sont fondées les méthodes de calculs *ab initio*, nous avons introduit le formalisme du pseudopotentiel et décrit le code SIESTA dans le second chapitre. Nous avons consacré le troisième chapitre aux calculs des structures électroniques des petits agrégats binaires de nickel phosphore, dont la taille varie de deux à huit atomes et ceci dans le but de déterminer leurs structures géométriques d'équilibre, de calculer leurs énergies de cohésion et déterminer leurs propriétés magnétiques.

Nous avons commencé par tester les pseudopotentiels générés sur le dimère P_2 , car à notre connaissance c'est l'unique agrégat libre de phosphore qui est synthétisé expérimentalement. Nos résultats montrent que le dimère est non magnétique, et la distance interatomique calculée est de 1.92 Å en bon accord avec la valeur expérimentale, et ceci à 0.03 Å près.

Après avoir validé le pseudopotentiel et la base de projection avec `llltest` sur le dimer du phosphore, nous avons calculé les structures des agrégats binaires de nickel-phosphore dont la taille est comprise entre deux et huit atomes ($\text{Ni}_1\text{P}\dots\text{Ni}_n\text{P}$). Les résultats de nos calculs montrent que l'ajout d'un atome de phosphore stabilise d'avantage les agrégats à base du nickel. Même si, le moment magnétique diminue avec l'ajout du phosphore, cet

ajout a pour effet de stabiliser le moment magnétique total à partir de l'agrégat Ni₄P.

Nous constatons aussi que l'atome de P préfère toujours se placer à l'extérieur de l'ensemble des atomes de nickel, même si on commencé les calculs avec des structure de départ fermées sur un atome de P.

Ce travail nous a permis de nous initier aux méthodes *ab initio* de calculs des structures électroniques et de nous familiariser avec les méthodes de pseudopotentiels en l'occurrence le code SIESTA. Cependant même si nous avons obtenu des résultats satisfaisants, nous nous sommes limités aux calculs des agrégats de petite taille comme. Il est intéressant de poursuivre ce travail et d'étudier des agrégats de plus grande taille.

Bibliographie

- [1] J. C. Pinegar, J.D. Langenberg, C. A. Arrington, E.M. Spain and M.D. Morse : J. Chem. Phys., Vol. 102 (1995), P. 666.
- [2] Y. Mei-yan, W. Wan-xia, C. Shou-gang : Materials Science Forum, Vols. 809-810 (2014), pp 406-411.
- [3] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361-489 (1926).
- [4] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge philos : Soc 24, 89-426 (1928).
- [6] W. Pauli, Phys. Rev. 58, 719 (1940).
- [7] V. Z. Fock, Phys. Rev. 61, 126 (1930).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1930).
- [9] S. BENAMARA, Mém. Magister. UMMTO (2008).
- [10] E. P. Wigner, trans. Faraday. Soc. 34, 678 (1938).
- [11] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1928)
- [12] E. Z. Fermi, Phys. Rev. 48, 73 (1928).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- [14] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A140, 1133(1965).
- [15] DIRAC (P.), Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376 (1930).
- [16] BRILLOUIN (L.), l'atome de Thomas-Fermi (Actualités sci. industr. n° 160, Paris, Herman), (1934).
- [17] L. Hedin, B.I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1971).

-
- [18] U. Von Barth, L. Hedin. *J. Phys.* C5, 1629 (1972).
- [19] J. F. Janak. *Phys. Rev.* B16, 255 (1977).
- [20] D. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett* 45, 4264 (1980)
- [21] J. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [22] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *J. Can. Phys. Rev.* 58, 1200 (1980).
- [23] S. H. Vosko and L. Wilk, *Phys. Rev. B* 22, 3812 (1980).
- [24] C. S. Wang, B. M. Klein and H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1852 (1985).
- [25] D. Porezag and M.R. Perderson, *J. Chem. Phys.* 102, 9345(1995).
- [26] J. Backer, M. Muir and J. And zelm, *J. Chem. Phys.* 102, 2063(1995).
- [27] L. Fan and T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10890(1992).
- [28] B. G. Johnson, P. M. W. Gill and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 98, 5612 (1993).
- [29] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 97, 9173 (1992).
- [30] H. T. Philipsen and E. J. Baerends. *Phys. Rev.* B54, 5326 (1996).
- [31] M. Kôrling and J. Hâglund, *Phus. Rev.* B45, 13293 (1992).
- [32] A. Garcia, C. Alsässer, J. Zhu, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* B46, 9829 (1992); 47, 4150 (1993).
- [33] D. C. Langreth and J. P. Perdew. *Phys. Rev.* B21, 5469 (1980).
- [34] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 47, 446 (1981).
- [35] C. D. Huand , D. C. Langreth. *Phys. Scr.* 32, 391 (1985).
- [36] J. P. Perdew, *Phys. Rev.* B33, 8822 (1986).
- [37] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* B33, 8800 (1986).
- [38] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [39] J. P. Perdew, Y. Wang and K. Burke, *Phys. Rev.* B57, 16533 (1996).
- [40] J. P. Perdew, K. Burke and M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).
- [41] T. Asada and K. Terakura, *Phys. Rev.* B46, 13599 (1992).
- [42] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, *Phys. Rev.* B40, 1997 (1989).
- [43] V. Ozolinš and M. Kûrling, *Phys. Rev.* B48, 18304 (1993).
- [44] L. S. Pedroza, A. J. R. da Silva, and K. Capelle, *Phys. Rev. B* 79, 201106(R) (2009).
- [45] M. M. Odashima, K. Capelle, and S. B. Trickey, *J. Chem. Theory Comput.* 5, 798 (2009).

- [46] C. Herring. A new method for calculating wave function in crystals. *Phys. rev.* 57, 1163-1177 (1940).
- [47] V. Heine, The pseudopotential concept, in H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, eds., *solid state physics vol. 24* (Academic press, Newyork) 1-36 (1970).
- [48] U. Von Barth and C. D. Gelatt, Validity of the frozen-côre approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Phys. Rev.* B21, 2222-2228 (1980).
- [49] W. E. Picket. pseudopotential methods in condensed matter applications, computer physics report 9, 115-198(1989).
- [50] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [51] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [52] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [53] G. P. Kerker. *J. Phys. C* 13, L 189 (1980).
- [54] G. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26, 4199(1982).
- [55] H. S. Greenside and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 28, 535 (1983).
- [56] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 42, 1993 (1991).
- [57] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425(1982).
- [58] S. G. Louie, S. Froyen and M. Cohen, *Phys. Rev. B* 26, 1738 (1982).
- [59] D. Max et Hutter, In *Modern Methods and Algorithms of Quantum chemistry proceeding*, (Forschungszentrum Jülich, NIC series Volume1, 2000).
- [60] R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471 (1985).
- [61] K. Ohno, K. Esfarjani. Y. Kawazoe, *Computation Materiels Science : From ab initio to Monte Carlo Methods*(Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999).
- [62] M. P. Teter, M. C. Payn and D. C Allan, *Phys. Rev. B* 40 , 12255-12263(1989).
- [63] I. Stich, R. Car, M. Parrinello and S. Boroni, *Phy. Rev. B* 39, 4997-5004(1989).
- [64] M. J. Gillan, *J. Phys. : Condens Matter* 1, 689-711(1989).
- [65] E. R. Davidson and D. Feller. Basis set selection for molecular calculations. *Chem. Rev.* 86(4) : 681-696, 44, 45, 46 (1986).
- [66] I. Shavitt, editors (American Chemical Society), Washington, D.C., 278 pp ; (1981)..
- [67] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 5188(1976).
- [68] P. Ordejôn, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* 53, R 10441 (1996).
- [69] D. Sánchez-Portal, P. Ordejôn, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. Quantum chem.* 65. 453 (1997).

- [70] P. Ordejôn, D. A. Drabold, R. M. Martin and M. P. Grumbach, Phys. Rev. B 51, 1456 (1995).
- [71] P. Ordejôn, Comp. Mat Science 12, 157 (1998).
- [72] O. F. Sankey and D. J. Nicklewski, Phys. Rev. B 401, 3979(1989).
- [73] T. Virginie, Thèse de doc. Phy. 23(2007).
- [74] D. E. Cordrige, The structural Chemical of Phosphorus, Elsiever. Amsterdam (1974).
- [75] R. O. Jones and D. Hohl, Institut fUr FestkOrperforschung, Forschungszentrum Julich, D-5170 .Tulich, Federal Republic of Germany (1990).
- [76] K. Ladj, Propriétés géométriques et Magnétiques des petits agrégats de Nickel, PFE, Master (2019).